



REC'D 31 DEC 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 60 963.2  
**Anmeldetag:** 20. Dezember 2002  
**Anmelder/Inhaber:** InnoGEL AG, Zug/CH  
**Bezeichnung:** Konfekt basierend auf Stärke  
**IPC:** C 08 B, A 23 G

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 03. April 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Faust

**BEST AVAILABLE COPY**

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

## Konfekt basierend auf Stärke

Die vorliegende Erfindung betrifft teilelastische Stärke-Gele, welche sich für die Herstellung von Konfekt und Zuckerwaren wie Gummibonbons und Geleezuckerwaren eignen und insbesondere in diesen Anwendungen Gelatine ersetzen können.

### Stand der Technik

Geleezuckerwaren und Gummibonbons wie die bekannten Gummibärchen werden heute noch vorwiegend auf Basis von Gelatine hergestellt. Ein Ersatz von Gelatine in Lebensmitteln ist jedoch wünschenswert, da Gelatine als tierisches Produkt und infolge der BSE-Problematik zunehmend in Verruf geraten ist. Gelatine-freier Konfekt wird entsprechend dem allgemeinen Trend hin zu nicht-tierischen Produkten von den Verbrauchern zunehmend verlangt und ist auch für Moslems und Juden wünschenswert, da diese Konsumentengruppen Konfekt, welcher zumeist auf Schweine-Gelatine basiert, nicht verzehren dürfen.

Im Bereich der Gummibonbons wurden Alternativen auf Stärke-Basis entwickelt, die jedoch gegenüber Gelatine-Gummibonbons deutlich schlechtere Eigenschaften aufweisen. Bisherigen Stärke-Gummibonbons fehlt die für Gelatine typische elastische Konsistenz, bei erhöhter Temperatur sind sie nicht hinreichend formstabil, sie sind in ihrer optischen Erscheinung gegenüber transparenten Gelatine-Gummibonbons etwas trüb und beim Verzehr weisen sie eine ausgeprägte Klebrigkeit auf, sodass sie an den Zähnen kleben. Eine weitere Alternative zu Gelatine-Gummibonbons basiert auf Pektin, doch ist Pektin einerseits vergleichsweise teuer und andererseits weisen Pektin-Gummibonbons nicht die gewünschte Konsistenz und einen unerwünschten Eigengeschmack auf.

Im Bereich der Geleezuckerwaren wird ebenfalls Gelatine eingesetzt, sowie Agar und Pektin. Agar ist wie Pektin im Vergleich mit Stärke um ein Mehrfaches teurer, sodass

Gléezuckerwaren basierend auf Stärke eine vielversprechende Lösung darstellen, vorausgesetzt die erwünschte elastische Konsistenz der Produkte ist gegeben.

Eine weitere Lösung im Bereich der Gelatine-freien Zuckerwaren basiert auf hochamylosehaltigen Stärken, US Pat. 4948615, welche jedoch den Nachteil haben, dass Stärke-Gele von hochamylosehaltigen Stärken relativ spröde sind und damit die elastische Konsistenz nicht hinreichend einzustellen ist. Ausserdem sind hochamylosehaltige Stärken im Vergleich mit konventionellen Stärken um ein Mehrfaches teurer.

### Erfindung

Die vorliegende Erfindung hat sich zum Ziel gesetzt, neue Gummibonbons und Geleezuckerwaren auf Basis von geeigneten Stärke-Rezepturen bereitzustellen, wobei die gummiartige bis teilelastische Konsistenz in weiten Bereichen eingestellt werden kann, die Temperaturstabilität und Transparenz gegeben ist und keine Klebrigkeit mehr vorliegt.

Zur Lösung der gestellten Aufgabe wurden Stärke-Mischungen eingesetzt, die grundlegend auf einer ersten und auf einer zweiten Stärke beruhen. Die erste Stärke besteht hauptsächlich aus Amylopektin und nach Plastifizierung oder Lösung in Wasser ist sie kaum oder nur schwach gelbildend, wobei die Mischung mit Wasser auch nach längerer Lagerungszeit transparent ist. Die zweite Stärke besteht hauptsächlich aus amyloseartigen Molekülen. Bei einem Polymerisationsgrad  $DP_n$  (Zahlenmittel) von mehr als etwa 100 bildet die zweite Stärke nach Plastifizierung oder Lösung in Wasser typische Amylose-Gele, welche relativ spröde und wenig elastisch sind, während bei  $DP_n$  unterhalb von 100 nach dem Lösevorgang Dispersionen erhalten werden. Durch eine geeignete Kombination von erster und zweiter Stärke können Produkte mit den gewünschten Eigenschaften erhalten werden.

### Erste Stärke

Der Amylopektin-Gehalt in Gew. % Trockensubstanz der ersten Stärke liegt im Bereich von 70 – 100%, vorzugsweise von 80 – 100%, noch bevorzugter im Bereich 85 – 100%,

insbesondere im Bereich 90 – 100%, am bevorzugtesten im Bereich 95 – 100%. Ganz besonders bevorzugt sind Waxy-Stärken bestehend aus nahezu 100% Amylopektin.

Beispiele für Stärken mit hohem Amylopektin-Gehalt sind Wurzel und Knollenstärken wie Kartoffelstärken oder Tapioka Stärken. Beispiele für Stärken mit nahezu 100% Amylopektin sind Waxy-Mais, Waxy-Reis, Waxy-Kartoffel.

Die erste Stärke kann in nativer Form eingesetzt werden oder physikalisch oder chemisch modifiziert. Physikalische Modifikationen sind beispielsweise Gelatinisierung, Plastifizierung, Inhibierung, chemische Modifikationen sind beispielsweise Säure-Konvertierung (Hydrolyse), Pyrokonvertierung, Vernetzung, Acetylierung, Hydroxyethylierung, Hydroxypropylierung, Phosphorylierung, Graft-Reaktionen, Hydrolyse mit Amylasen et., sie können durch physikalische Verfahren verändert worden sein wie beispielsweise durch Gelatinisierung (teilweise bis vollständig), Plastifizierung, Inhibierung.

Beispiele für modifizierte Stärken sind dünnkochende Stärken, kaltwasserlösliche Stärken, pregelatinisierte Stärken, hydroxypropylierte Stärken, Dextrine, Maltodextrine, limit-Dextrine, Oligosaccharide, kationische Stärken, Stärkeether, durch Fraktionierung erhaltene Stärken.

Von besonderem Interesse sind Stärken mit hohem Amylopektin-Gehalt, wobei deren Amylopektin-Fraktion eine mittlere Kettenlänge CL von mindestens 20, vorzugsweise von mindestens 22, noch bevorzugter von mindestens 24, am bevorzugtesten von mindestens 26 aufweist.

Weiter sind von besonderem Interesse Stärken, deren Amylopektin-Fraktion einen Blue Value (BV) von mindestens 0.10, vorzugsweise von mindestens 0.13, noch bevorzugter von mindestens 0.16, am bevorzugtesten von mindestens 0.18 aufweisen.

Ebenfalls sind von besonderem Interesse Stärken, deren Amylopektin-Fraktion eine Jod-Affinität (IA) in g/100g von mindestens 0.4, vorzugsweise von mindestens 0.6, noch bevorzugter von mindestens 0.8, am bevorzugtesten von mindestens 1.0 aufweisen.

Bezüglich des Molekulargewichts  $M_w$  (Gewichtsmittel) sind von besonderem Interesse Stärken mit einem Gewichtsmittel von mehr als 10'000g/mol, vorzugsweise von mehr als 30'000g/mol, noch bevorzugter von mehr als 50'000g/mol, am bevorzugtesten von mehr als 100'000g/mol.

## Zweite Stärke

1. Entsprechend einer ersten Definition kann die zweite Stärke eine Stärke sein, die unter geeigneten Bedingungen Gele bilden können. Davon ausgenommen sind Gele wie reine Amylopektin-Gele, die sehr lange Gelierungszeiten (Tage bis Wochen) benötigen und dann nur sehr schwache Gele bilden.

Netzwerkfähige Polysaccharide können nativ oder physikalisch und/oder chemisch modifiziert worden sein.

1A. Eine Gruppe von Stärken, die dieser Anforderung genügen, sind native oder modifizierte Stärken mit einem Amylosegehalt von mindestens 20%, vorzugsweise von mindestens 30%, noch bevorzugter von mindestens 40%, am bevorzugtesten von mindestens 50%. Besonders geeignet sind beispielsweise hochamylosehaltige Stärken, insbesondere hochamylosehaltige Maisstärken, die einen Amylosegehalt bis nahezu 100% aufweisen können, Erbsenstärken mit Amylosegehalten von mehr als 25% oder Amylosen beliebigen Ursprungs.

1B. Eine weitere Gruppe von gelbildenden Stärken, kann durch chemischen und/oder enzymatischen Abbau, insbesondere durch Entzweigung erhalten werden. Für den enzymatischen Abbau von Stärken beispielsweise können Amylasen, wie  $\alpha$ -Amylase,  $\beta$ -Amylase, Glucoamylase,  $\alpha$ -Glucosidase, exo- $\alpha$ -Glucanase, Cyclomalto-dextrin, Glucanotransferase, Pullulanase, Isoamylase, Amylo-1,6-Glucosidase oder eine Kombination dieser Amylasen eingesetzt werden. Als Ausgangsstoffe für den Abbau werden dabei insbesondere Stärken der vorgenannten Gruppe von Stärken eingesetzt. Ein Beispiel von chemischem, nicht-enzymatischem Abbau von Polysacchariden, ist die Hydrolyse mittels Säuren wie etwa Salzsäure.

2. Eine weitere Definition der zweiten Stärke bezieht sich auf den Verzweigungsgrad  $Q_b$  der gelbildenden Stärke wobei der Verzweigungsgrad kleiner ist als 0.01, vorzugsweise kleiner als 0.005, noch bevorzugter kleiner als 0.002 am bevorzugtesten kleiner als 0.001, insbesondere kleiner als 0.0001.

3. Ausserdem werden als zweite Stärke auch vorwiegend lineare Stärken bezeichnet, die nach erfolgter Lösung kristallisieren können, in Abwesenheit weiterer Stärken jedoch keine Gele, sondern Dispersionen von Kristalliten bilden. Solche Stärken haben mittlere Polymerisationsgrade DP von typischerweise weniger als 100, sie können jedoch in Anwesenheit von Stärken, die sowohl nicht gelbildend, als auch gelbildend sein können, durch Heterokristallisation Gele bilden. Bezüglich dieses Typs von zweiter Stärke sind Stärken von Interesse, die eine mittlere Kettenlänge CL oder einen mittleren Polymerisationsgrad von mindestens 10, vorzugsweise von mindestens 20, noch bevorzugter von mindestens 30, am bevorzugtesten von mindestens 50 aufweisen. Im Falle von Stärken kann eine solche netzwerkfähige Stärke beispielsweise ein entzweigtes Maltodextrin sein, das für sich keine Gele bilden kann, jedoch mit einem Amylopektin Gele bildet, die Amylose-Gelen vergleichbar sind.

4. Gelbildende zweite Stärken können andererseits dadurch charakterisiert werden, dass die Makromoleküle lineare Anteile enthalten, wobei diese linearen Anteile Haupt- oder Seitenketten sein können mit mittleren Polymerisationsgraden DP von mehr als 30, vorzugsweise mehr als 50, am bevorzugtesten mehr als 80, insbesondere von mehr als 100, am insbesonderesten von mehr als 140.

5. Ausserdem kann eine weitere Gruppe von gelbildenden Stärken durch Fraktionierung von Amylose-Amylopektin-Mischungen erhalten werden, beispielsweise durch Fraktionierung mittels differentieller Alkoholfällung, wobei die Amylose- und die intermediate Fraktion als zweite Stärke eingesetzt werden kann.

Erfindungsgemäss werden als zweite Stärken Stärken bezeichnet, welche mindestens eine der Bedingungen 1 - 5 erfüllen. Als zweite Stärken werden auch Mischungen bezeichnet, wobei die Komponenten und/oder die Mischung mindestens eine der obigen Bedingungen erfüllen.

Es wird darauf hingewiesen, dass in bestimmten Fällen die erste und die zweite Stärke stofflich identisch sein können. Der Unterschied zwischen den beiden Stärken ist daher nicht in allen Fällen stofflicher Art, vielmehr müssen die Begriffe auch in Zusammenhang mit dem Verfahren definiert werden. Zweite Stärken werden in einer Weise behandelt, dass deren Potential zur Bildung von Netzwerken optimal freigesetzt wird, während dies bei ersten Stärken ohne geeigneten Löse- und Unterkühlungsvorgang nicht der Fall sein muss.

### Verfahren

Die mindestens erste und mindestens eine zweite Stärke werden in eine Lösung oder Schmelze überführt, wobei diese Komponenten durch ein Mischverfahren wie beispielsweise Extrusion, Jet-Cooking oder Vakuumkochen gemeinsam in diesen Zustand gebracht werden können, oder alternativ kann die mindestens eine erste Stärke gelöst oder plastifiziert werden, während die mindestens eine zweite Stärke separat gelöst oder plastifiziert wird und dann die so aufbereiteten Komponenten gemischt werden. Die Zutaten, welche zur Hauptsache aus Zuckerarten bestehen können in irgendeinem der Verfahrensschritte zugemischt werden. Die erhaltene Mischung kann durch ein Formgebungsverfahren wie Giessen (Mogultechnik) oder Spritzguss in die gewünschte Form gebracht werden.

### Zutaten

Als Zutaten werden Stoffe eingesetzt, welche entsprechend dem Stand der Technik für Gummibonbons und Geleezuckerwaren eingesetzt werden, beispielsweise Zucker und Zuckerarten, Glucosesirup, karamelisierter Zuckersirup, Polyalkohole, Dextrose, Fruchtsäuren wie Zitronensäure, färbende Auszüge aus Früchten und Pflanzen, Farbstoffe, Aromen, Fette, insbesondere pflanzliche Fette. Als Ueberzugsmittel können Wachse wie Bienenwachs oder Carnaubawachs verwendet werden.

### Beispiel

22g Waxy-Reis Stärke (erste Stärke) wird bei 100°C mit 18g Wasser in einem Brabenderknetter plastifiziert und mit 22g Glucosesirup gemischt. Zu dieser Mischung wird 1.7g entzweigtes Tapioka-Maltodextrin (zweite Stärke) in Form einer 30%-igen Lösung zugemischt. Die Mischung wird bei 100°C solange geknetet, bis ihr Wassergehalt auf 20% gesunken ist. Danach wird die Mischung mittels einer Presse in die gewünschte Form gebracht. Das so erhaltene Produkt ist transparent und weist ein teilelastisches Verhalten auf.

Vergleich der mechanischen Eigenschaften:

	E-Modul [MPa]	Festigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]	Toughness (Zähigkeit) [MPa]
Herkömmliche Stärke- Gummibär- chen	0.2	0.045	340	0.07
Teilelastische Stär- ke-Mischung (Bei- spiel)	5	1.5	70	0.60

Während die Spannungs-Dehnungskurve für herkömmliche Stärke-Gummibärchen bei rund 30% Dehnung das Maximum der Spannung erreicht und diese dann praktisch linear zu höheren Dehnungen hin abfällt, zeigt die teilelastische Stärke-Mischung bis zum Bruch eine stetig zunehmende Spannung bzw. Festigkeit. Dieses Verhalten ist darin begründet, dass die herkömmlichen Stärke-Gummibärchen aus einer viskosen Masse besteht, die unter Beanspruchung zerfließt, während die teilelastische Stärke-Mischung infolge des vorliegenden Netzwerks nur beschränkt fließen kann, dadurch einen höheren E-Modul und eine höhere Festigkeit aufweist, während die Bruchdehnung eingeschränkt ist. Der Bruch der teilelastischen Stärke-Mischung ist ein glasartiger Bruch, während die herkömmlichen Stärke-Gummibärchen allmählich zerfließen.



### Patentansprüche

1. Teilelastische Konfekt-Stärke-Mischung, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke-Mischung mindestens eine erste Stärke und mindestens eine zweite Stärke aufweist, wobei
  - a) der Amylopektin-Gehalt in Gew. % Trockensubstanz der ersten Stärke im Bereich von 70 – 100%, vorzugsweise von 80 – 100%, noch bevorzugter im Bereich 85 – 100%, insbesondere im Bereich 90 – 100%, am bevorzugtesten im Bereich 95 – 100% liegt und
  - b) die Mischung von erster und zweiter Stärke einen Anteil von zweiter Stärke in Gew.% des Trockengewichts im Bereich von 1 – 50%, vorzugsweise von 1 – 30%, noch bevorzugter von 1 – 20%, insbesondere von 1 – 14%, am bevorzugtesten von 1 – 10% aufweist.
2. Verfahren zur Herstellung einer teilelastischen Konfekt-Stärke-Mischung, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke-Mischung aus einer Wasser, mindestens eine erste und mindestens eine zweite Stärke aufweisenden Gesamtmischung in Form einer gelierfähigen Stärke-Schmelze oder Stärke-Lösung durch Gelierung, insbesondere durch Homo- und/oder Heterokristallisation hergestellt wird, wobei der Wassergehalt der gelierfähigen Stärke-Schmelze oder Stärke-Lösung zu Beginn der Gelierung in Gew.% im Bereich 7 - 70%, vorzugsweise im Bereich 7 – 60%, noch bevorzugter im Bereich 7 - 50%, insbesondere im Bereich 7 - 40%, am bevorzugtesten im Bereich 7 - 30%, am insbesonderesten im Bereich 7 – 25% liegt.
3. Verfahren zur Herstellung einer teilelastischen Konfekt-Stärke-Mischung, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke-Mischung aus einer Wasser, mindestens eine erste und mindestens eine zweite Stärke aufweisenden Gesamtmischung in Form einer gelierfähigen Stärke-Schmelze durch Gelierung, insbesondere durch Homo-

und/oder Heterokristallisation hergestellt wird, wobei vorzugsweise mindestens zwei Stärken der Gesamtmischung vor dem Mischvorgang getrennt und individuell aufbereitet worden sind, am bevorzugtesten vor dem Mischvorgang mindestens eine erste Stärke gelöst und mindestens eine zweite Stärke mindestens teilweise gelatinisiert oder plastifiziert worden ist.

4. Verfahren zur Herstellung einer teilelastischen Konfekt-Stärke-Mischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung in einem Mischverfahren wie beispielsweise Extrusion oder mittels Jet-Cooking oder einem Vakuumkochverfahren aufbereitet wird und das Produkt durch Formgebungsverfahren wie Spritzguss oder Giessverfahren (Mogultechnik) hergestellt wird.
5. Teilelastische Konfekt-Stärke-Mischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das von erster und zweiter Stärke gebildete Gel transparent und/oder beim Verzehr nicht klebrig ist.
6. Teilelastische Konfekt-Stärke-Mischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das von erster und zweiter Stärke gebildete Gel eine Bruchdehnung von grösser ist als 30%, vorzugsweise grösser als 40%, noch bevorzugter grösser als 50%, insbesondere grösser als 60%, am bevorzugtesten grösser als 70%, am insbesonderesten grösser als 90% aufweist.
7. Teilelastische Konfekt-Stärke-Mischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das von erster und zweiter Stärke gebildete Gel eine Toughness (Zähigkeit) in MPa von grösser als 0.08, vorzugsweise von grösser als 0.15, noch bevorzugter von grösser als 0.25, insbesondere von grösser als 0.35, am bevorzugtesten von grösser als 0.50 aufweist.
8. Teilelastische Konfekt-Stärke-Mischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der mindestens einen zweiten Stärke-Komponente bezogen auf den gesamten Stärke-Gehalt in Gew. % im Bereich

im Bereich von 1 – 50%, vorzugsweise von 1 – 30%, noch bevorzugter von 1 – 20%, insbesondere von 1 – 14%, am bevorzugtesten von 1 – 10% liegt.

9. Teilelastische Konfekt-Stärke-Mischung, nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Anteil an Zutaten aufweist, insbesondere diverse Zucker, Glucosesirup, karamelisierter Zuckersirup, Polyalkohole, Dextrose, Fruchtsäuren wie Zitronensäure, färbende Auszüge aus Früchten und Pflanzen, Farbstoffe, Aromen, Fette, insbesondere pflanzliche Fette, Ueberzugsmittel (Bienenwachs, Carnaubawachs)
10. Verwendung einer teilelastischen Konfekt-Stärke-Mischung nach einem der vorangehenden Ansprüche für Zuckerwaren wie Geleezuckerwaren und Gummibonsbons, insbesondere als Ersatz für gelatinehaltige Zuckerwaren wie Gummibärchen, sowie für Sülze.

## **Zusammenfassung**

Die vorliegende Erfindung betrifft teilelastische Stärke-Gele, welche sich für die Herstellung von Konfekt und Zuckerwaren wie Gummibonbons und Geleezuckerwaren eignen und insbesondere in diesen Anwendungen Gelatine ersetzen können.